

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年11月 4日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-373873

[ST. 10/C]:

[JP2003-373873]

出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年12月12日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030086

【提出日】平成15年11月 4日【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】C22C 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 村田 徹行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 安岡 茂和

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 石田 潤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 中村 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-374140

【出願日】 平成14年12月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9401514

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一般式 L_{1-x} M_{g_x} $N_{i_{y-a}}$ A_{1a} (式中、 L_n は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \le x < 0.20$ 、 $2.8 \le y \le 3.9$ 、 $0.10 \le a \le 0.25$ の条件を満たす。)で表わされることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項2】

請求項1に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、上記の一般式に示される Ln中にYが含まれていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に2rが含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項4】

請求項 $1\sim3$ の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金にV, N b, T a, C r, M o, M n, F e, C o, G a, Z n, S n, I n, C u, S i, P, B から選択される少なくとも1 種の元素が含有されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項5】

請求項 $1\sim 4$ の何れか 1 項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、その平均粒径が 6 5 μ m ~ 2 0 0 μ m の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金。

【請求項6】

正極と、水素吸蔵合金を用いた負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、上記の負極に請求項1~5の何れか1項に記載したアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項7】

請求項6に記載したアルカリ蓄電池において、上記のアルカリ電解液の量を、上記の負極に用いた水素吸蔵合金1gに対して0.31ml以下にしたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池

【技術分野】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

この発明は、アルカリ蓄電池及びこのアルカリ蓄電池の負極に使用されるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に係り、特に、負極に使用される水素吸蔵合金を改善し、アルカリ蓄電池の容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

【背景技術】

[00002]

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高容量で、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極の材料に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

[0003]

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

ここで、このニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、CaCu₅型の結晶を主相とする希土類-ニッケル系水素吸蔵合金や、Ti, Zr, V及びNiを含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が一般に使用されていた。

[0005]

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

[0006]

そして、近年においては、上記の希土類ーニッケル系水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させるため、上記の希土類ーニッケル系水素吸蔵合金にMgを含有させた $L_{11-x}Mg_xNi_2$ 系合金, $Mg_2L_nNi_9$ 系合金や、さらにMgの他に Li_1 , V_1 , Nb_1 , Ta_1 , Cr_1 , Mo_1 , Mo_1 , Mo_1 , Mo_2 , Mo_3 , Mo_4 , Mo_1 , Mo_3 , Mo_4 , Mo_5 , $Mo_$

[0007]

しかし、上記のような水素吸蔵合金は酸化されやすく、この水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用した場合、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液により酸化され、これによりアルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液が次第に消費されて不足するようになり、アルカリ蓄電池内における抵抗が増大して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

【特許文献1】特開2001-316744号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

この発明は、負極に希土類ーニッケル系の水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、負極に使用する希土類ーニッケル系の水素吸蔵合金を改善し、アルカリ蓄電池における容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させるようにすることを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0009]

この発明においては、上記のような課題を解決するため、一般式 $L_{n_1-x}Mg_xNi_{y-a}Al_a$ (式中、 L_n は希土類元素から選択される少なくとも1 種の元素であり、0.05 $\leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.25$ の条件を満たす。)で表

わされるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を用いるようにしたのである。

[0010]

そして、上記のように希土類元素のLnと、Mgと、Niの他にAlが上記の範囲で含まれるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、アルカリ蓄電池における容量を低下させることなく、そのサイクル寿命を向上させることができる。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

ここで、この水素吸蔵合金において、上記の希土類元素は、Y, Sc, ランタノイド元素であればよく、特に、この希土類元素にYを含むものを用いると、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命がさらに向上するようになる。なお、希土類元素中におけるYの量を、 $0.03\sim0.10$ モル%の範囲にすることが望ましい。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

[0013]

また、この水素吸蔵合金において、Mgのモル比xを0.05≦x<0.20にすると、水素吸蔵合金の耐酸化性や水素吸蔵速度が向上する。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

さらに、この水素吸蔵合金において、Niのモル比(y-a)におけるyの値を2.8 ~ 3.9の範囲にすると、水素吸蔵合金の低温での水素吸蔵能力が向上すると共に、充放電サイクル特性が向上する。

[0015]

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金にZrを含有させると、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命がさらに向上する。

[0016]

そして、上記のようにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金にZrを含有させたものとしては、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金における希土類元素Lnの一部をZrで置換させたものを用いることができ、例えば、一般式Ln_{1-x-z}Mg_xZr_zNi_{y-a}Al_a(式中、Lnは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、0. 05 \leq x < 0. 20、2. 8 \leq y \leq 3. 9 、0. 10 \leq a \leq 0. 25 、0. 01 \leq z 02 の条件を満たす。)で表わされるものを用いることができる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

さらに、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に、V, N b, T a, C r, M o, M n, F e, C o, G a, Z n, S n, I n, C u, S i, P, B から選択される少なくとも 1 種の元素を含有させると、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命がさらに向上されるようになり、特に、I n, C r, F e, Z n から選択される元素を含有させると、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が一層向上されるようになり、中でもF e, Z n から選択される元素を含有させた場合に、その効果が顕著である。なお、これらの元素を添加させるにあたっては、その添加量を上記の一般式におけるI n とI g との合計量に対しI 0 0 3 モル%程度にすることが望ましい。

[0018]

そして、上記のようにアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, Bから選択される少なくとも1種の元素を含有させたものとしては、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金にお

けるNiの一部を上記の元素で置換させたものを用いることができ、例えば、一般式Ln $_{1-x-z}$ Mgx $_{2}$ Zr $_{2}$ Ni $_{y-a-b}$ Ala $_{3}$ Mb(式中、Lnは希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、MはV,Nb,Ta,Cr,Mo,Mn,Fe,Co,Ga,Zn,Sn,In,Cu,Si,P,Bから選択される少なくとも1種の元素であり、0.05 \le x<0.20、2.8 \le y \le 3.9、0.10 \le a \le 0.25、0 \le z、0.10 \le b \le 1.95の条件を満たす。)で表わされるものを用いることができる。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金において、上記の希土類元素しnとして、 しn中におけるしaの量が10~50原子%の範囲のものを用いると、均質な合金組成が 得られ、かつ水素吸蔵速度が向上するようになる。

[0020]

また、上記のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の粒径については特に限定されないが、この粒径が大きくなりすぎると、初期における水素吸蔵特性が悪くなる一方、粒径が小さくなりすぎると、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液によって酸化されやすくなるため、通常は平均粒径が $50~\mu$ m $\sim 200~\mu$ m の範囲のものを、好ましくは $65~\mu$ m $\sim 200~\mu$ m の範囲のものを用いるようにする。

[0021]

また、上記のようなアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を負極に使用したアルカリ蓄電池において、アルカリ蓄電池内におけるアルカリ電解液の量を多くすると、アルカリ電解液が次第に消費されて不足するのが抑制されるが、電池の内圧が高くなり、弁作動して寿命が短くなるため、アルカリ電解液量を上記の負極に用いた水素吸蔵合金1gに対して0.31ml以下にすることが望ましい。本発明の合金は、合金の酸化を抑えることができるので合金1gあたり0.31ml以下でもアルカリ電解液の消費を防ぎ、長期に渡り特性を維持することが可能である。

【発明の効果】

[0022]

以上のように、この発明においては、一般式 $L_{n_1-x}M_{g_x}N_{i_y-a}A_{l_a}$ (式中、 $L_{n_t}L_{n_t}$ 希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、0. $0.5 \le x < 0$. 2.20、 $2.8 \le y \le 3$. 9、 $0.10 \le a \le 0$. 2.50条件を満たす。)で表わされるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の負極に使用するようにしたため、アルカリ蓄電池の容量を低下させることなく、アルカリ蓄電池のサイクル寿命を大きく向上させることができるようになった。

【実施例】

[0023]

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例のアルカリ蓄電池においては、電池容量が低下することなく、サイクル寿命が向上することを明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金及びアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

[0024]

(実施例1)

実施例1においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.20:0.10のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットを、アルゴン雰囲気中において1000℃で10時間熱処理して、組成がLa0.17 Pr0.33 Nd0.33 Mg0.17 Ni3.20 Al0.10になった水素吸蔵合金のインゴットを作製した。

[0025]

次いで、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉砕し、こ

れを分級して、平均粒径が55μmになった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

[0026]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末100重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウムを 0.4 重量部、カルボキシメチルセルロースを 0.1 重量部、ポリテトラフルオロエチレンの 60 重量%分散液を 2.5 重量部の割合で混合してペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施した厚みが 60 μ mのパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、上記の導電性 芯体の両面に厚みが 145 μ mの水素吸蔵合金の層が形成された水素吸蔵合金電極からなる負極を作製した。

[0027]

一方、正極としては、3 モル%の硝酸コバルトと3 モル%の硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度8 5%のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて作製した焼結式ニッケル極を使用し、またセパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、 $KOH ENaOHELiOH \cdot H_2OE$ が8:0.5:1の重量比で含まれる30 重量%のアルカリ電解液を使用して、設計容量が1000 MA hになった、図1に示すような円筒型のアルカリ蓄電池を作製した。

[0028]

ここで、この実施例1のアルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のアルカリ電解液を、上記の負極2における上記の水素吸蔵合金1gに対して0.31mlの割合になるようにして注液し、電池缶4と正極蓋6との間に絶縁パッキン8を介して封口した。なお、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、上記の絶縁パッキン8により電池缶4と正極蓋6とを電気的に分離させた。また、上記の正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

[0029]

(実施例2)

[0030]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2のアルカリ蓄電池を作製した。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

(比較例1)

比較例 1 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のL a, P r 及びN d と、M g と、N i と、A l とが、L a:P r:N d:M g:N i = 0. 1 7:0. 3 3:0. 3 3:0. 1 7:3. 3 0 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成がL a 0. 17 P r 0. 33 N d 0. 33 M g 0. 17 N i 3. 30 で、平均粒径が 5 5 μ m になった水素吸蔵合金の粉末を作製した。

[0032]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1のアルカリ蓄電池を作製した。

[0033]

(比較例2)

比較例2においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa,Pr及びNdと、 Mgと、Niと、Alとが、La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33 : 0 . 3 3 : 0 . 1 7 : 3 . 2 5 : 0 . 0 5 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴット を溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例1の場合と同様にして、組成がLao. 17 P r 0.33 N d 0.33 M g 0.17 N i 3.25 A l 0.05 で、平均粒径が 5 5 μ m になった水素吸蔵 合金の粉末を作製した。

[0034]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にし て、比較例2のアルカリ蓄電池を作製した。

[0035]

(比較例 X)

比較例Xにおいては、負極を作製するにあたり、一般に使用されている組成がLao.2 Pro.4Ndo.4Ni3.78Mno.3Coo.8Alo.3で、平均粒径が55μmになった水素吸 蔵合金の粉末を使用し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例Xのア ルカリ蓄電池を作製した。

[0036]

次に、上記のようにして作製した実施例1,2及び比較例1,2,Xの各アルカリ蓄電 池を活性化させた後、それぞれ1000mAの電流で1時間充電させ、その後、1000 mAの電流で電池電圧が1Vになるまで放電させて、各アルカリ蓄電池における初期放電 容量を測定し、上記の比較例Xのアルカリ蓄電池における初期放電容量を100とした指 数で、各アルカリ蓄電池における初期放電容量を下記の表1に示した。

[0037]

また、上記の各アルカリ蓄電池に対して、上記のように1000mAの電流で1時間充 電させた後、1000mAの電流で電池電圧が1Vになるまで放電させる操作を1サイク ルとして、充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池における放電容量が、それぞれ上 記の初期放電容量の60%になるまでのサイクル数を求め、上記の比較例Xのアルカリ蓄 電池におけるサイクル数を100とした指数で、各アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命 を算出し、その結果を下記の表1に示した。

[0038]

【表 1】

	水素	통吸蔵 台	合金の約	初期放電容量	サイクル寿 命			
	La	Рr	Nd	Mg	Νi	A 1	単	ар
実施例1	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 20	0. 10	99	115
実施例2	0.17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 10	0. 20	100	118
比較例1	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 30	-	102	77
比較例2	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 25	0. 05	1 0 1	100
比較例X	Lao. 2Pro. 4Ndo. 4Nis. 78Mno. 3C0o. 8Alo. 3						100	100

この結果、負極を作製するにあたり、上記の一般式 $L_{1-x}Mg_xN_{iy-a}Al_a$ (式中、 L_{1} は希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $0.05 \le x < 0.20$ 、 $2.8 \le y \le 3.9$ 、 $0.10 \le a \le 0.25$)の条件を満たす水素吸蔵合金を用いた 実施例 1,2のアルカリ蓄電池は、上記のAl のモル比 a が 0.10 未満になった水素吸蔵合金を用いた比較例 1,2のアルカリ蓄電池や、一般に使用されている $L_{20.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{3.78}Mn_{0.3}Co_{0.8}Al_{0.3}$ からなる水素吸蔵合金を用いた比較例 1,20 アルカリ蓄電池に比べて、初期放電容量が低下するということがなく、サイクル寿命が大きく向上していた。

[0040]

(実施例3)

[0041]

(比較例3)

比較例 3 においては、希土類元素のL a, P r 及びN d と、M g と、N i と、A l とが、L a:P r:N d:M g:N i:A l = 0. 1 7:0. 3 3:0. 3 3:0. 1 7:3 . 0 0:0. 3 0 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が1 a 1 1 1 2 1 2 1 3 1 3 1 4 1 3 1 3 1 4 1 3 1 3 1 4 1 3 1 4 1 3 1 4 1 4 1 4 1 5 1 4 1 5 1 4 1 6 1 6 1 7 1 8 1 8 1 9 1 9 1 8 1 9 1

[0042]

(比較例4)

[0043]

[0044]

また、正極としては、円筒状になった焼結式ニッケル極を前記のようにして作製したものを用い、アルカリ電解液としては、30重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。

$[0\ 0\ 4\ 5]$

そして、図2に示すように、容器20内に上記のアルカリ電解液21を収容させ、上記の円筒状になった正極1内に負極2を位置させるようにして、上記の正極1と負極2とを上記のアルカリ電解液21中に浸漬させると共に、参照極23として酸化水銀電極を浸漬させた。

[0046]

そして、上記の各負極2を使用し、60mA/gの電流で160%まで充電させた後、60mA/gの電流で参照極23に対する負極2の電位が-0.5Vになるまで放電させ、このような充放電を5回繰り返して行い、各負極2における最大容量を求め、上記の比較例Xの水素吸蔵合金を用いた負極における最大容量を100とした指数で、上記の各負極における最大容量を算出し、その結果を下記の表2に示した。

【0047】 【表2】

	水泵	水素吸蔵合金の組成(モル比)								
	La	Рr	Nd	Mg	Ni	Αl				
実施例 1	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 20	0. 10	110			
実施例2	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 10	0. 20	109			
実施例3	0.17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 05	0.25	105			
比較例3	0.17	0. 33	0. 33	0.17	3. 00	0. 30	9 9			
比較例4	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	2. 90	0.40	8 1			
比較例X	Lao. 2	Lao. 2Pro. 4Ndo. 4Nis. 78Mno. 3COo. 8Alo. 3								

[0048]

[0049]

(実施例4)

実施例 4 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のL a, P r 及びN d と、Z r と、M g と、N I と、A l とが、L a:P r:N d:Z r:M g:N i:A l = 0.17:0.325:0.325:0.01:0.17:3.10:0.20のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、それ以降は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が1 a 1 c 1

[0050]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例4のアルカリ蓄電池を作製した。

[0051]

(実施例5)

実施例 5 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa,Pr及びNdと、Mgと、NIと、AIと、Coとが、La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al:Co=0. 17:0.33:0.33:0.17:3.00:0.20:0.10のモル比になった

[0052]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例5のアルカリ蓄電池を作製した。

[0053]

(実施例6)

$[0\ 0\ 5\ 4\]$

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例6のアルカリ蓄電池を作製した。

[0055]

次に、上記のようにして作製した実施例 $4 \sim 6$ の各アルカリ蓄電池についても、上記の各アルカリ蓄電池の場合と同様にして、初期放電容量及び初期放電容量の 6 0 %になるまでのサイクル数を求め、前記の比較例 X のアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル数を 1 0 0 とした指数で、実施例 $4 \sim 6$ の各アルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表 3 に示した。

[0056]

【表3】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)								初期放電	サイクル
	La	Рr	Nd	Ζr	Mg	Νi	Αl	Со	容量	寿命
実施例4	0. 17	0. 325	0. 325	0. 01	0. 17	3. 10	0. 20	-	100	130
実施例5	0. 17	0. 33	0. 33	_	0. 17	3. 00	0. 20	0. 10	99	149
実施例6	0. 17	0. 325	0. 325	0. 01	0. 17	3. 00	0. 20	0.10	99	156
比較例X	L	Lao. 2Pro. 4Ndo. 4Nis. 78Mno. 3C0o. 8Alo. 3								100

[0057]

この結果から明らかなように、上記の一般式 $L_{n_1-x}Mg_xN_{i_y-a}A_{l_a}$ (式中、 L_{n_t} 希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 0 . 0 5 \leq x < 0 . 2 0 、 2 . 8 \leq y \leq 3 . 9 、 0 . 1 0 \leq a \leq 0 . 2 5)の条件を満たす水素吸蔵合金において、 L_n の一部を Z_n で置換させたり、 N_i の一部を C_n で置換させた水素吸蔵合金を用いた実施 例 4 \sim 6 の各アルカリ蓄電池においては、サイクル寿命がさらに大きく向上していた。

[0058]

なお、上記の実施例 5, 6 においては、Niの一部をCoで置換させるようにしたが、Coに代えてV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, Bを用いた場合にも同様の効果が期待できる。

[0059]

(実施例7)

実施例 7 においては、負極を作製するにあたり、上記の実施例 1 と同様にして、組成が L a $_{0.17}$ P r $_{0.33}$ N d $_{0.33}$ M g $_{0.17}$ N i $_{3.20}$ A l $_{0.10}$ になった水素吸蔵合金のインゴットを作製し、この水素吸蔵合金のインゴットを機械的に粉砕して分級する条件を変更させて、平均粒径が $_{65}$ $_{16}$ $_{17}$ $_{18}$ $_{1$

[0060]

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例7のアルカリ蓄電池を作製した。

[0061]

次に、上記のように作製した実施例7のアルカリ蓄電池についても、上記の各アルカリ蓄電池の場合と同様にして、初期放電容量及び初期放電容量の60%になるまでのサイクル数を求め、前記の比較例Xのアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル数を100とした指数として、この実施例7のアルカリ蓄電池における初期放電容量及びサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表4に示した。

[0062]

【表4】

	水到	长吸蔵 台	合金の組	且成(三	合金の 平均粒径	初期放電容量	サイク ル寿命		
	La	Рr	Νd	Mg	Νi	A 1	(μm)	中口里	*\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\
実施例1	0. 17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 20	0.10	5 5	99	115
実施例7	0.17	0. 33	0. 33	0. 17	3. 20	0.10	6 5	9 9	138
比較例X	Lao. 2	Lao. 2Pro. 4Ndo. 4Nis. 78Mno. 3COo. 8Alo. 3						100	100

[0063]

この結果から明らかなように、平均粒径が 65μ mになった上記の水素吸蔵合金の粉末を用いた実施例7のアルカリ蓄電池は、平均粒径が 55μ mになった上記の水素吸蔵合金の粉末を用いた実施例1のアルカリ蓄電池に比べて、サイクル寿命がさらに大きく向上していた。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

(実施例8)

実施例 8 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa,Pr,Nd及びZrと、Mgと、Niと、Alと、Coとを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が(Lao.2 Pro.395 Ndo.395 Zro.01)0.83 Mg0.17 Ni3.10 Al0.20 С 00.1 で、平均粒径が 65μ mになった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した。

[0065]

一方、正極を作製するにあたっては、亜鉛が2.5wt%, コバルトが1.0wt%含有された水酸化ニッケル粉末を硫酸コバルト水溶液に投入し、これを攪拌しながら1モル

の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下し、pHを11に調整しながら攪拌を続けて反応させ、その沈殿物を濾過し水洗した後、これを真空乾燥させて、上記の水酸化ニッケル粉末の表面に5wt%の水酸化コバルトを被覆させた。

[0066]

そして、このように水酸化コバルトによって被覆された水酸化ニッケル粉末を25wt%の水酸化ナトリウム溶液に浸漬させ、8時間攪拌しながら85℃の温度雰囲気で加熱処理した後、これを水洗し、65℃で乾燥させて正極活物質の粉末を得た。

[0067]

次に、上記の正極活物質の粉末を95重量部、酸化亜鉛を3重量部、水酸化コバルトを2重量部の割合で混合させた粉末に、結着剤のヒドロキシプロピルセルロースの0.2wt%水溶液を50重量部加え、これらを混合させてスラリーを調製した。

[0068]

そして、このスラリーを、面密度が約600g/ m^2 、多孔度が約95%、厚みが約2mmのニッケル発泡体の空孔内に充填し、これを乾燥させて圧延し、所定の寸法に切断して、正極活物質密度が約2.9g/c m^3 -voidになった非焼結式ニッケル極からなる正極を作製した。

[0069]

そして、上記のように作製した正極と負極とを用いる以外は、上記の実施例1の場合と 同様にして、設計容量が1500mAhになった円筒型のアルカリ蓄電池を作製した。

[0070]

(実施例9)

実施例 9 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa,Pr,Nd,Zr及びYと、Mgと、Niと、Alと、Coとを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が(La $_{0.19}$ Р $_{10.384}$ N d $_{0.384}$ Z r $_{0.009}$ Y $_{0.029}$) $_{0.835}$ M g $_{0.165}$ N i $_{3.01}$ A l $_{0.19}$ C o $_{0.1}$ で、平均粒径が 6 5 $_{\mu}$ m になった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した。

[0071]

(実施例10)

実施例 10 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr, Nd 及び Zr と、Mg と、Ni と、Al と、Co と、Fe とを用い、上記の実施例 1 の場合と同様 にして、組成が($La_{0.2}$ $Pr_{0.395}$ $Nd_{0.395}$ $Zr_{0.01}$) $_{0.83}$ $Mg_{0.17}$ $Ni_{3.10}$ $Al_{0.20}$ $Co_{0.1}$ $Fe_{0.03}$ で、平均粒径が 65μ mになった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した。

[0072]

(実施例11)

[0073]

(実施例12)

実施例 12 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr, Nd 及び Zr と、Mg と、Ni と、Al と、Co と、Cr とを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が($La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01}$)0.83 $Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}$ $Co_{0.1}Cr_{0.03}$ で、平均粒径が 65μ mになった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を

作製した。

[0074]

(実施例13)

[0075]

次に、上記のようにして作製した実施例8~13の各アルカリ蓄電池をそれぞれ150 mAの電流で16時間充電させた後、300mAの電流で電池電圧が1.0 Vになるまで放電させ、これを1サイクルとして、3サイクルの充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池を活性化させると共に、3サイクル目における放電容量を初期放電容量として求めた。そして、上記の実施例8のアルカリ蓄電池における初期放電容量を100とした指数で、各アルカリ蓄電池における初期放電容量を下記の表5に示した。

[0076]

また、上記のように活性化させた実施例 $8\sim13$ の各アルカリ蓄電池を、それぞれ300 00 mAの電流で12 分間充電させ、さらに1500 mAの電流で電池電圧が最大値に達した後、電池電圧が10 m V低下するまで充電させて20 分間放置し、その後、3000 m Aの電流で電池電圧が0.70 Vになるまで放電させて10 分間放置し、これを1 サイクルとして充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池における放電容量が、それぞれ1 サイクル目の放電容量の60%に低下するまでのサイクル数を求めた。そして、上記の実施例100 8のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を100 8 した指数で、各アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を下記の表100 8 に示した。

[0077]

【表 5】

	水素吸蔵合金の組成		サイク
	水 亲 吸 感 合 金 の 租 成	電容量	ル寿命
実施例 8	$(La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}Co_{0.1}$	100	100
実施例 9	$(L_{a0.194}Pr_{0.384}Nd_{0.384}Zr_{0.009}Y_{0.029})_{0.835}Mg_{0.165}Ni_{3.01}Al_{0.19}Co_{0.1}$	100	161
実施例 10	$(La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}Co_{0.1}Fe_{0.03}$	100	187
実施例 11	$(La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}Co_{0.1}Zn_{0.03}$	100	140
実施例 12	$(La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}Co_{0.1}Cr_{0.03}$	100	126
実施例 13	$(La_{0.2}Pr_{0.395}Nd_{0.395}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.10}Al_{0.20}Co_{0.1}In_{0.03}$	98	120

[0078]

この結果から明らかなように、希土類元素中にYが含まれている水素吸蔵合金を用いた実施例9のアルカリ蓄電池や、Fe, Zn, Cr, Inから選択される元素が含有された水素吸蔵合金を用いた実施例 $10\sim13$ のアルカリ蓄電池においては、これらの元素が含有されていない水素吸蔵合金を用いた実施例8のアルカリ蓄電池よりもさらにサイクル寿命が向上しており、特に、希土類元素中にYが含まれている水素吸蔵合金を用いた実施例9のアルカリ蓄電池や、FeやZnが含有された水素吸蔵合金を用いた実施例10, 11

のアルカリ蓄電池においては、サイクル寿命が大きく向上していた。

[0079]

(実施例14)

実施例 14 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr, Nd 及び Zr と、Mg と、Ni と、Al と、Co とを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が($La_{0.5}$ $Pr_{0.245}$ $Nd_{0.245}$ $Zr_{0.01}$) 0.83 $Mg_{0.17}$ $Ni_{3.05}$ $Al_{0.15}$ $Co_{0.17}$ で、平均粒径が 65μ mになった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した。

[0080]

(実施例15)

実施例 15 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のLa, Pr, Nd, Zr 及び Y と、Mg と、Ni と、Al と、Co とを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が($La_{0..5}$ $Pr_{0..23}$ $Nd_{0..23}$ $Zr_{0..01}$ $Y_{0..03}$) $_{0..83}$ $Mg_{0..17}$ $Ni_{3..05}$ $Al_{0..15}$ $Co_{0..1}$ で、平均粒径が 65μ mになった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した

[0081]

(実施例16)

実施例 1.6 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のL a, P r, N d, Z r D U r D r D U

[0082]

(実施例17)

実施例 1.7 においては、負極を作製するにあたり、希土類元素のL a, P r, N d, Z r Q び Y と、M g と、N i と、A l と、C o とを用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、組成が(L a 0.5 P r 0.195 N d 0.195 Z r 0.01 Y 0.10) 0.83 M g 0.17 N i 3.05 A l 0.1 5 C o 0.1 で、平均粒径が 6 5 μ m になった水素吸蔵合金の粉末を作製し、この水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 8 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池を作製した

[0083]

次に、上記のようにして作製した実施例 $14 \sim 17$ の各アルカリ蓄電池をそれぞれ 150 mAの電流で 16 時間充電させた後、 300 mAの電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させ、これを 1 サイクルとして、 3 サイクルの充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池を活性化させた。

[0084]

また、上記のように活性化させた実施例 $14 \sim 17$ の各アルカリ蓄電池を、それぞれ 1500 mAの電流で電池電圧が最大値に達した後、電池電圧が 10 mV低下するまで充電させて 20 分間放置し、その後、3000 mAの電流で電池電圧が 0.70 Vになるまで放電させて 10 分間放置し、これを 1 サイクルとして 150 サイクルの充放電を繰り返して行った。

[0085]

その後、上記の各アルカリ蓄電池を解体して、各アルカリ蓄電池からそれぞれ水素吸蔵合金を取り出し、各水素吸蔵合金中における酸素濃度を測定し、実施例14のアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金中の酸素濃度を100とした指数で、各アルカリ蓄電池における水素吸蔵合金中の酸素濃度を下記の表6に示した。

[0086]

【表 6】

	水素吸蔵合金の組成	酸素濃度
実施例 14	$(La_{0.5}Pr_{0.245}Nd_{0.245}Zr_{0.01})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.05}Al_{0.15}Co_{0.1}$	100
実施例 15	$(La_{0.5}Pr_{0.23}Nd_{0.23}Zr_{0.01}Y_{0.03})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.05}Al_{0.15}Co_{0.1}$	94
実施例 16	$(La_{0.5}Pr_{0.215}Nd_{0.215}Zr_{0.01}Y_{0.06})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.05}Al_{0.15}Co_{0.1}$	97
実施例17	$(La_{0.5}Pr_{0.195}Nd_{0.195}Zr_{0.01}Y_{0.10})_{0.83}Mg_{0.17}Ni_{3.05}Al_{0.15}Co_{0.1}$	91

[0087]

この結果から明らかなように、希土類元素中にYが $0.03\sim0.10$ モル%含まれている水素吸蔵合金を用いた実施例 $15\sim17$ の各アルカリ蓄電池は、希土類元素中にYが含まれていない水素吸蔵合金を用いた実施例14のアルカリ蓄電池に比べて、水素吸蔵合金中の酸素濃度が低くなっており、水素吸蔵合金の耐酸化性が向上していた。特に、希土類元素中におけるYの量が0.10モル%になった水素吸蔵合金において、水素吸蔵合金中における酸素濃度が最も低くなっており、耐酸化性が大きく向上していた。

【図面の簡単な説明】

[0088]

【図1】この発明の実施例1, 2, $4\sim17$ 及び比較例1, 2, Xにおいて作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

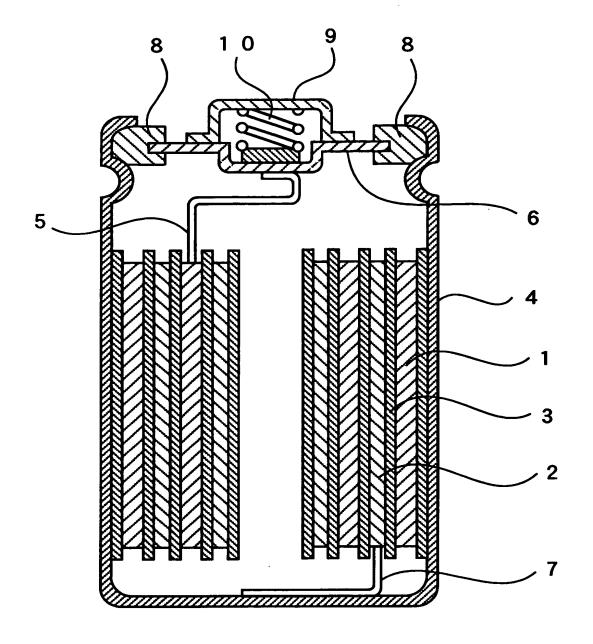
【図 2 】この発明の実施例 $1 \sim 3$ 及び比較例 3 , 4 , X における水素吸蔵合金を用いた負極の最大容量を測定する状態を示した概略説明図である。

【符号の説明】

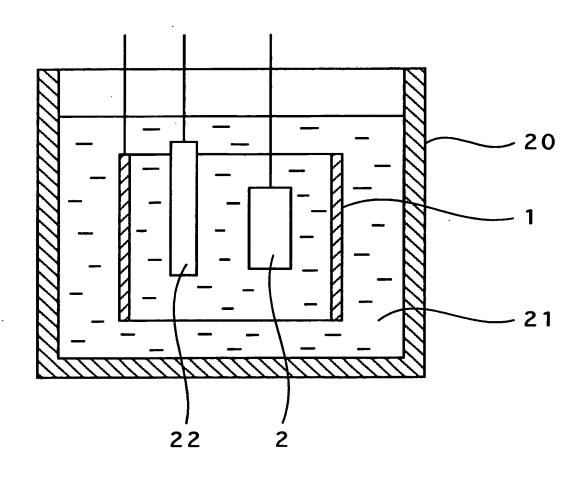
[0089]

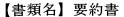
- 1 正極
- 2 負極
- 21 アルカリ電解液

【書類名】図面【図1】



【図2】





【要約】

【課題】 負極に希土類-ニッケル系の水素吸蔵合金を使用したアルカリ蓄電池において、その電池容量を低下させることなく、サイクル寿命を向上させるようにする。

【選択図】 図1

特願2003-373873

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

[変更理由] 住 所 1993年10月20日

住所変更

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社